

Nieuwe inzichten in het sinterproces

Citation for published version (APA):

Metselaar, R. (1991). Nieuwe inzichten in het sinterproces. *KGK, Tijdschrift voor Klei, Glas en Keramiek*, 12(6-7), 140-145.

Document status and date:

Gepubliceerd: 01/01/1991

Document Version:

Uitgevers PDF, ook bekend als Version of Record

Please check the document version of this publication:

- A submitted manuscript is the version of the article upon submission and before peer-review. There can be important differences between the submitted version and the official published version of record. People interested in the research are advised to contact the author for the final version of the publication, or visit the DOI to the publisher's website.
- The final author version and the galley proof are versions of the publication after peer review.
- The final published version features the final layout of the paper including the volume, issue and page numbers.

[Link to publication](#)

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal.

If the publication is distributed under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license above, please follow below link for the End User Agreement:

www.tue.nl/taverne

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us at:

openaccess@tue.nl

providing details and we will investigate your claim.

Nieuwe inzichten in het sinterproces

Samenvatting

Er wordt een overzicht gegeven van een aantal belangrijke ontwikkelingen van de laatste tien jaren, die hebben bijgedragen tot een beter begrip van het sinterproces. Daarbij wordt ook ingegaan op de rol van sintertoevoegingen en op de problemen bij het sinteren van inhomogene systemen, waaronder composieten.

Summary

A survey is given of developments in the last decennium, which have contributed to a better insight in the sintering process. The influence of sinter additives and the problems related to the sintering of inhomogeneous systems are also discussed.

Prof.dr.R. Metselaar is hoogleraar aan de vakgroep Vastestofchemie en Materialen van de Technische Universiteit Eindhoven, hij is tevens wetenschappelijk leider van het Centrum voor Technische Keramiek van TUE-TNO/TPD te Eindhoven. Daarnaast is hij voorzitter van de International Ceramic Federation.

1. Inleiding

Onder sinteren verstaat men in het algemeen de processen die zich afspelen bij de hoge-temperatuur behandeling van een poedercompact en die leiden tot zowel verdichten als korrelgroei. We kunnen hierbij drie categorieën onderscheiden t.w. vitrificatie, vloeibare fase sinteren en vaste fase sinteren. We zullen voor ieder van deze drie categorieën kort nagaan welke vooruitgang er in de laatste tien jaar geboekt is in het inzicht en de theoretische beschrijving. Volgende auteurs zullen in meer detail ingaan op een aantal aspecten.

2. Vitrifikatie

Met vitrificatie of ook wel visceuze vloeisinteren, duidt men het proces aan waarbij bij hoge temperatuur voldoende van een vloeibare fase aanwezig is om de poriëruimte in het groene produkt geheel te vullen. De porositeit kan geheel worden geëlimineerd doordat de vloeistof onder invloed van de capillaire krachten in de poriën stroomt. Dit is het voornaamste mechanisme voor verdichting van de klassieke keramische produkten op basis van silikaten: aardewerk, tegels, sanitair, porcelein, vele vuurvast materialen. Ook voor gesinterde glazen is dit het werkzame mechanisme. De belangrijkste procesparameters zijn viscositeit, deeltjesgrootte en tijd van de warmtebehandeling.

Frenkel [1] heeft een vergelijking ontwikkeld voor de eerste fase van het sinterproces, Mackenzie en Shuttleworth [2] voor de laatste fase. Er zijn meerdere pogingen gedaan om het gehele verdichtingsproces in één model te beschrijven. Het meest recent is dat van Anseau *cs.* [3].

Voor de beschrijving van het verdichtingsproces in glazen zijn deze modellen redelijk

bruikbaar, maar voor de klassieke keramiek nauwelijks. Gezien de gecompliceerdheid van laatstgenoemde systemen is ook weinig verdere verbetering te verwachten. Wel zijn de laatste jaren meer experimentele gegevens beschikbaar gekomen over de oppervlaktespanning van oxiden en de viscositeit van silikaatsmelten als functie van de temperatuur en samenstelling [4]. Door combinatie van deze gegevens met fasendiagrammen kan men het sinterproces beter beheersen.

3. Vloeibare fase sinteren.

Bij het vloeibare fase sinteren worden temperatuur en samenstelling zo gekozen dat wel enige vloeistof aanwezig is, maar onvoldoende om de gasfase te verwijderen; er zijn dus veranderingen in de vorm van de poederdeeltjes nodig om volledige verdichting te verkrijgen. Er worden toevoegingen gebruikt om bij de sintertemperatuur een vloeibare fase te verkrijgen. De gevormde vloeistof moet de vaste stof bevochtigen en moet enige oplosbaarheid hebben voor de vaste fase. Ook dit proces is van grote praktische, industriële betekenis. Voorbeelden vinden we enerzijds in de poedermetallurgie, zoals het sinteren van hard-metalen (WC-Co), hoogsmeltende metalen (W, Mo) en zware-metaal legeringen. Anderzijds ook in de technische keramiek, zoals bijvoorbeeld Al_2O_3 (talk), MgO (LiF), Si_3N_4 (MgO) (tussen haakjes staan de vloeibare fase vormende toevoegingen vermeld). Het klassieke model is afkomstig van Kingery [5]. Hierin worden drie (elkaar gedeeltelijk overlappende) stappen onderscheiden: (1) herrangschikking van deeltjes, (2) oplossen- diffunderen- precipiteren, (3) coalescentie.

In het begin van de tachtiger jaren is er veel nieuw inzicht ontstaan door de experimen-

Mechanisme	Gevolg
Primaire herrangschikking t.g.v. capillaire krachten	Verdichting en porie eliminatie door vloeistof stroming
Oplossen/diffunderen/precipiteren	Ostwald rijping veroorzaakt korrelgroei en verdichting door vormverandering en secundaire herrangschikking
idem	Korrelgrensaantasting geeft desintegratie van deeltjes en sec. herrangschikking
idem	Gerichte korrelgroei geeft vormverandering en secundaire herrangschikking
idem	Afvlakken van contactvlakken geeft verdichting door nadering deeltjesmiddelpunten
Coalescentie	Vorming van een skelet

Tabel 1. Bijdragen van de verschillende mechanismen bij het vloeibare fase sinteren.

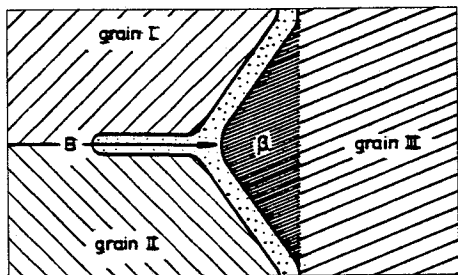
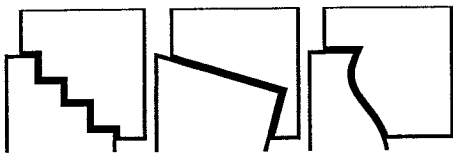


Fig. 1. Schematische voorstelling van korrelgrens aantasting t.g.v. oplossen en reprecipiteren. (ref.8).

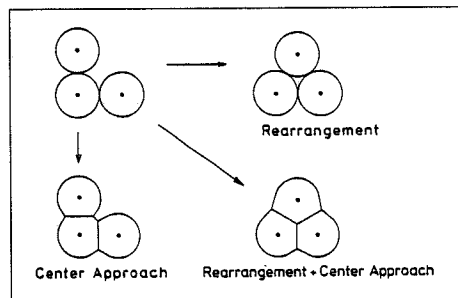


Fig. 2. Schematische voorstelling van verdichting t.g.v. Ostwald rijping, herrangschikking en contact afvlakking. (ref.8)

ten van Huppmann en medewerkers [6,7]. Hun alternatieve model bevat als belangrijke nieuwe elementen: (a) desintegratie van deeltjes door vloeistof die langs korrelgrenzen penetreert, (b) gerichte korrelgroei tussen deeltjes, (c) normale korrelgroei, waarbij kleine deeltjes oplossen en op grote neerslaan waardoor de contactvlakken afvlakken. Tabel 1 geeft een overzicht van de verschillende processen voorgesteld door Huppmann. Fig. 1 en 2 illustreren een aantal van deze mechanismen [8].

Zowel voor het Kingery model als voor het Huppmann model zijn experimentele bewijzen. Ostwald rijping, zoals aangenomen in laatstgenoemd model, zal vooral een rol spelen wanneer er voldoende spreiding in deeltjesgrootte is. Dit is vooral in vele metallische systemen het geval en vaak minder in keramische systemen. Deeltjesdesintegratie kan zeer belangrijk zijn in beide soorten systemen, vooral wanneer er agglomeraten in de poeders voorkomen of wanneer het poeder een voorbehandeling ondergaan heeft zoals granuleren via bijvoorbeeld sproeidrogen. De deelprocessen zijn voornamelijk bestudeerd aan relatief eenvoudige, metallische systemen. Uit recent onderzoek, in ons eigen laboratorium, naar het sintergedrag van sialons, is gebleken dat hier ook nog een ander mechanisme kan bijdragen tot verdichting [9]. Het betreft hier een bijzondere vorm van het vloeibare fase sinteren, namelijk reactiesinteren in aanwezigheid van een vloeibare fase. Een compact bestaande uit een mengsel van AlN, Al₂O₃, SiO₂ en Y₂O₃ wordt in een stikstof atmosfeer verhit. Fig. 3a laat zien hoe de reactie als functie van

de temperatuur verloopt, fig. 3b toont de krimp en krimpsnelheid. Ook werd van 1400 tot 1800°C de verandering van de microstructuur gevolgd. De eerste vloeistof wordt tussen 1300 en 1350°C gevormd.

Vanaf 1360°C zien we uit Röntgendiffractie opnamen duidelijk de vorming van zowel α -sialon (zie fig. 3a) als van N-meliliet (Y₂O₃.Si₃N₄), tegelijkertijd begint de verdichtingssnelheid toe te nemen. Bij 1400°C blijkt er volgens raster elektronenmicroscopie slechts een geringe primaire herrangschikking te hebben plaats gevonden en is

er nog veel punt-punt contact tussen de deeltjes. Bij 1500°C wordt een maximum in de meliliet concentratie bereikt en is ook de verdichtingssnelheid maximaal. Vanaf dat moment begint meliliet op te lossen in de vloeistoffase waardoor het oplossen van Si₃N₄ en neerslaan van α -sialon langzamer gaat. Bij 1600°C is alle meliliet opgelost, neemt de oplosbaarheid van Si₃N₄ weer toe en gaat de verdichtingssnelheid naar een tweede maximum. Bij 1600°C is er nog weinig korrelgroei waar te nemen (gemiddelde waarde 1 μ m). We zien duidelijk uit deze

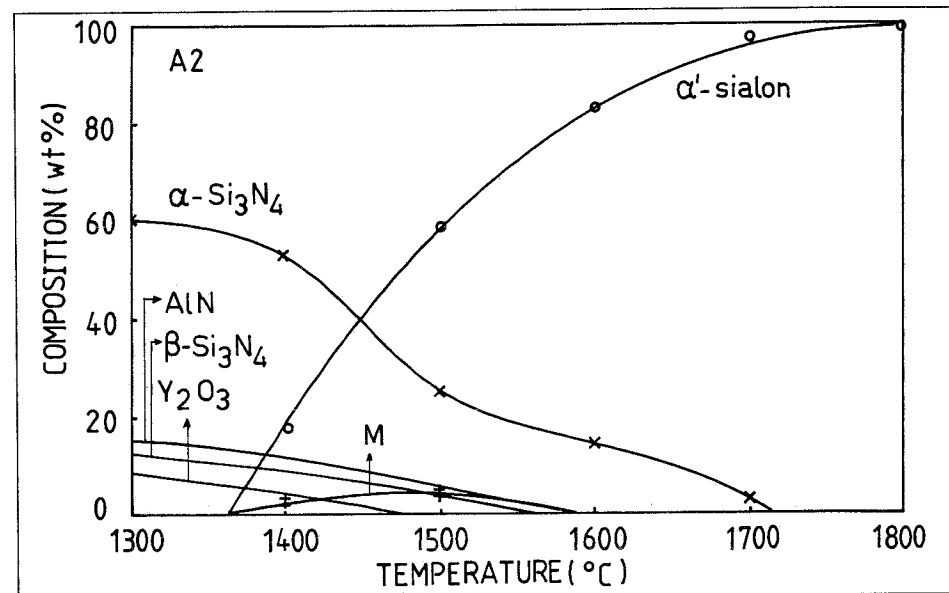


Fig. 3a. Verloop van de vormingsreactie voor α -sialon met samenstelling Y_{0.5}Si_{0.75}Al_{0.25}O_{0.75}N_{1.5.25} als functie van de temperatuur; opwarmingsnelheid 10°C/min. M is het N-meliliet.

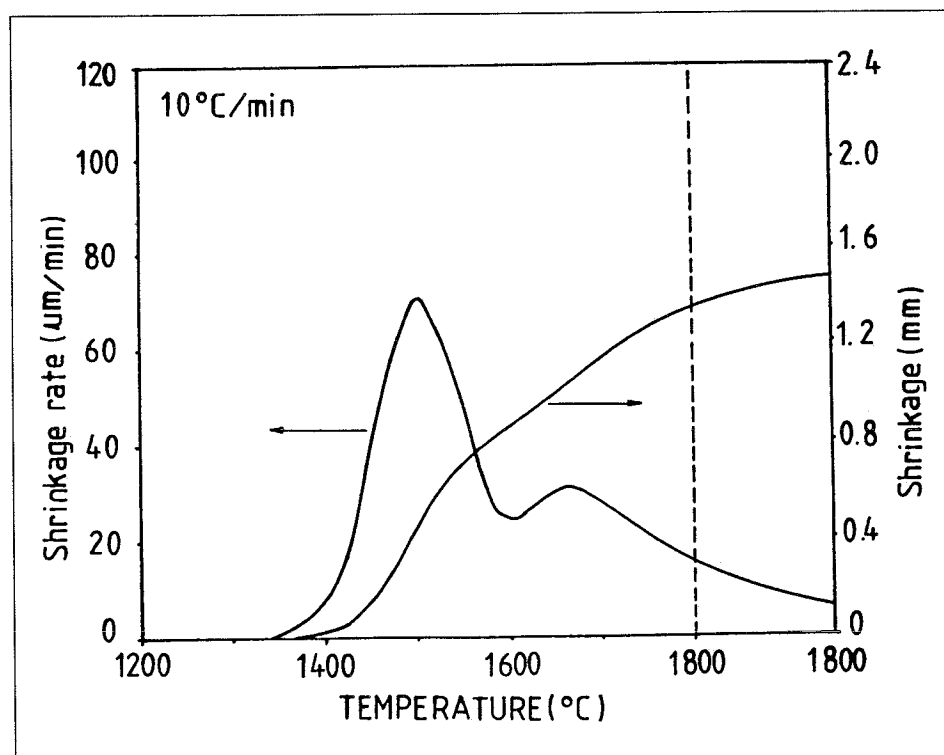
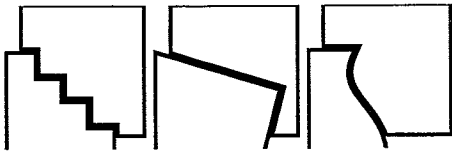


Fig. 3b. Krimp en krimpsnelheid tijdens reactiesinteren van α -sialon (ref.9).



experimenten dat er een nauwe relatie is tussen de chemische reacties, het oplossen-precipiteren en de verdichting. Het is de laatste jaren overigens duidelijk geworden dat het verschijnsel van gerichte korrelgroei zoals waargenomen bij vloeibare fase sinteren [10] ook een rol kan spelen bij vaste fase sinteren wanneer additieven aanwezig zijn. Het verschijnsel staat nu algemeen bekend onder de naam 'diffusie geïnduceerde korrelgrens migratie' (DIGM). Het kan optreden wanneer de additieven een mengkristal met de matrixfase vormen en aanleiding geven tot het ontstaan van een activiteitsgradiënt over een korrelgrens [11]. Evenals bij vitrifikatie het geval was, zijn bij vloeibare fase sinteren fase-diagrammen een belangrijk hulpmiddel voor sturing van het proces. Een groot probleem bij het vloeibare fase sinteren van keramische materialen is het ontstaan van tweede fasen bij afkoeling van de vloeibare fase. Omdat deze fasen meestal amorf zijn, hebben ze in het algemeen een nadelige invloed op de mechanische eigenschappen bij hoge temperatuur. Men zoekt daarom naar sinteradditieven die in het beginstadium voor een vloeistoffase zorgen, maar aan het eind opgenomen worden in het rooster. Zo fun-

vormverandering van de korrels plaats vinden. De eerste analytische beschrijvingen van dit proces zijn gegeven door Kuczynski [13], daarna hebben nog vele auteurs deze modellen uitgebreid (zie bijv. ref. 14). Ze gaan allen uit van twee of drie bollen of cilindervormige deeltjes en beschrijven dan de ontwikkeling van de nek tussen de deeltjes. Uit deze modellen volgen sintervergelijkingen, d.w.z. vergelijkingen die de tijdafhankelijkheid van de krimp beschrijven als functie van deeltjesgrootte en diffusiecoëfficiënt. Dit leidt tot formules van de vorm $x^n = Aa^m t$, waarin A , n , m constanten, x de nekstraal en a de deeltjesstraal. Uit de waarden van m en n volgt volgens deze modellen het dominante sintermechanisme. Hoewel er ook op theoretische gronden bezwaren tegen deze modellen rezen, zijn ze veel gebruikt om vanuit experimenteel bepaalde isotherme krimpnelheden uitspraken over het mechanisme te doen. Een van de belangrijkste ontwikkelingen van de laatste tien jaar betreft de ontwikkeling van computersimulaties voor de beschrijving van het sinterproces. Uit deze simulaties is o.a. duidelijk gebleken dat de conclusies die getrokken worden uit de waarden van de exponenten niet alleen onjuist, maar vaak zelfs misleidend zijn.

sche modellen niet alleen falen door de te eenvoudige geometrische aannamen, maar ook doordat er meerdere mechanismen bijdragen tot de nekgroei. Tevens is gebleken dat de activeringsenergiën die afgeleid worden uit de temperatuurafhankelijkheid van de log nekstraal vs. tijd krommen niet gebruikt kunnen worden om het dominante sintermechanisme te identificeren. Dit heeft helaas ook consequenties voor de bruikbaarheid van zgn. sinterdiagrammen [16,17]. In deze diagrammen waarin de sintersnelheid uitgezet is tegen de temperatuur, worden velden aangegeven waarin een bepaald sintermechanisme domineert. Door Smolej [18] is duidelijk gedemonstreerd dat zowel de beperkingen van de theorie als de experimentele onzekerheden het voorlopig onmogelijk maken sinterdiagrammen te gebruiken voor praktische toepassingen.

Dit doet overigens niets af aan de grote betekenis die deze eenvoudige sintermodellen hebben gehad voor het verkrijgen van inzicht in het gecompliceerde sinterproces. Ook de op deze modellen gebaseerde, nauwkeurige experimenten van Kuczynski met metaaldraden en bolletjes zijn van grote waarde geweest.

Ook de computersimulaties hebben hun beperkingen. Toch is hier de laatste jaren grote vooruitgang geboekt. Naast de door Ross c.s. ontwikkelde modellen, die op potentiaal berekeningen berusten, zijn vooral Monte Carlo berekeningen opgekomen. Deze statistische modellen zijn met name succesvol gebleken voor berekening van korrelgroei [19-21]. De eerste berekeningen [19] hadden nog betrekking op tweedimensionale modellen, inmiddels worden ook driedimensionale Monte Carlo berekeningen uitgevoerd [20]. Een belangrijk resultaat van de berekeningen van Srolovitz c.s. voor korrelgroei in aanwezigheid van tweede fase deeltjes, is dat de korrelgroei remming door een kleine volumefractie tweede fase deeltjes veel effectiever is dan volgens de bekende Zener vergelijking wordt voorspeld. Tevens blijken in de laatste fase van het sinterproces, wanneer alleen gesloten poriën aanwezig zijn, de poriën een even groot pinning effect op de korrelgrenzen uit te oefenen als stationaire tweede fase deeltjes. Een ander nogal verrassend resultaat van de simulaties is dat de gemiddelde poriestraal vrijwel constant blijft terwijl de porositeit van 9 naar 1% afneemt [22]. De meeste sintertheoriën voor de laatste fase nemen aan dat de poriegrootte tijdens korrelgroei verandert. Onlangs is uit experimenten echter gebleken dat de poriegrootte inderdaad constant blijft, terwijl hun aantal afneemt [23].

Nog een interessant resultaat van zowel experimenteel als theoretisch onderzoek van de laatste tijd is het verbeterde inzicht in het belang van de deeltjesstapelings in een poriecompact op de sintereigen-

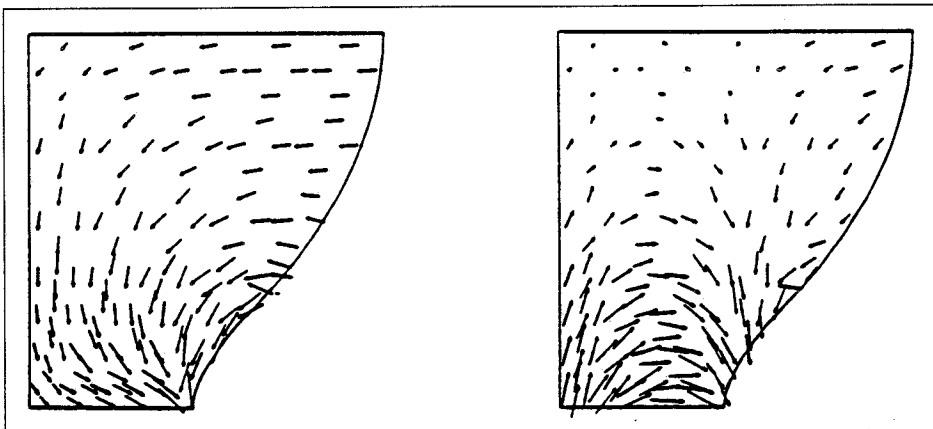


Fig. 4. Pijltjes geven de relatieve grootte en de richting van de volumeflux voor een paar sinterende cilinders met een relatieve nek-grootte $x/a=0,4$ (x = nekstraal, a = cilinderstraal). (ref.15). (a). Zonder korrelgrens, (b) met een korrelgrens tussen de twee cilinders.

geert het Y_2O_3 in het boven genoemde voorbeeld in eerste instantie als vloeibare fase vorm, maar wordt het tenslotte opgenomen in het α -sialon kristalrooster. Jack [12] heeft duidelijk laten zien hoe belangrijk een goede kennis van fasenrelaties is voor de keuze van additieven bij het sinteren van complexe systemen zoals siliciumnitride en sialons.

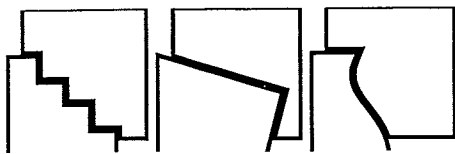
4. Vaste fase sinteren

4.1. Analytische berekeningen en computer simulaties.

In dit geval wordt geen vloeistof gevormd gedurende de hoge-temperatuur behandeling. De verdichting moet dus geheel door

Fig.4 geeft een illustratie uit het werk van Ross c.s.[15], gebaseerd op een eindige element analyse. Deze auteurs slaagden er als eersten in zowel volume diffusie als oppervlakte diffusie mee te nemen in de simulaties. In fig.4 is de richting en grootte van de deeltjes stroomdichtheid aangegeven voor twee cilindervormige deeltjes met relatieve nek-grootte $x/a=0.4$. In figuur 4a is geen korrelgrens tussen de twee deeltjes aanwezig, en is er dus uitsluitend volume diffusie. In fig. 4b is er wel een korrelgrens aanwezig. Het is duidelijk te zien dat het naast elkaar optreden van volume en oppervlakte diffusie grote invloed heeft op de deeltjesstromen.

Uit de simulaties blijkt ook dat de analyti-



schappen. Als eerste noem ik de experimenten van Liniger en Raj met tweedimensionale stapelingen van glasbolletjes [24,25]. Uit hun experimenten bleek dat met binaire mengsels van bolvormige deeltjes dicht gepakte, random structuren gesinterd kunnen worden met een kleinere defectgrootte dan uit monomodale deeltjes. Verder bleek dat voor het verkrijgen van een hoge einddichtheid een hoog coördinatie-

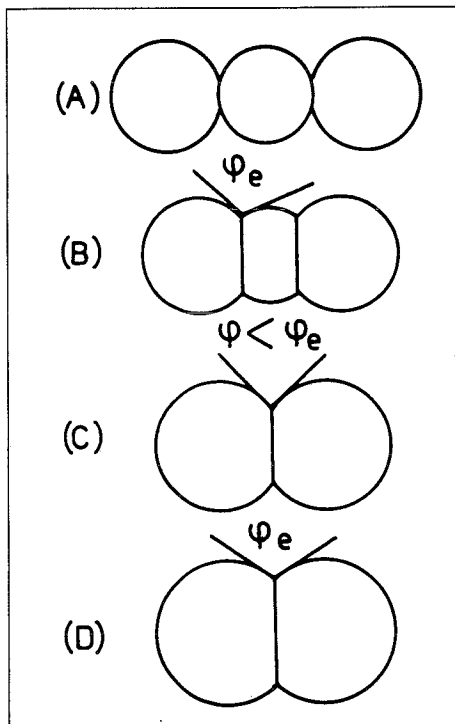


Fig. 5. Schematisch verloop van het sinterproces voor drie bolvormige deeltjes. Van (a) naar (b) treedt krimp op, van (b) naar (c) korrelgroei, van (c) naar (d) opnieuw sintering. (ref.30).

getal en uniforme pakking nodig zijn. Deze resultaten kwamen juist op het moment dat op o.a. MIT veel propaganda werd gemaakt voor natchemische methoden waarmee zeer fijne, monomodale oxidische poeders gemaakt konden worden [26]. Ook andere experimenten hebben inmiddels aangetoond dat in de door Bowen c.s. gepropageerde poedercompacts zeer makkelijk stapelfouten worden gevormd, die bij sinteren niet verdwijnen. Suzuki c.s. hebben laten zien dat poeders met een deeltjesgrootte verdeling met een standaard deviatie van 10-30% tot groene dichtheden van ca. 60% gepakt kunnen worden [27]. Deze hoge groene dichtheid leidt tot geringere sinterkrimp en snellere verdichting, terwijl de grotere breedte verdeling tot hogere porie coördinatiegetallen leidt [28].

Deze resultaten en die van Liniger en Raj sluiten ook goed aan bij het werk van Kellet en Lange [29,30]. Deze toonden aan dat de sinterbaarheid van een poeder sterk bepaald wordt door de verdeling van de porie coördinatiegetallen (n), d.w.z. het aantal el-

kaar rakende deeltjes dat een porie omringt. Laten we dit iets nader beschouwen. Tijdens het sinteren treedt massatransport op onder invloed van de overmaat vrije energie die samenhangt met het oppervlak van het poeder. Verdichting treedt op als deeltjesmiddelpunten dichter bij elkaar komen ten gevolge van dit massatransport. Daarbij worden echter tussen de deeltjes korrelgrenzen gevormd, die voor een toename van de vrije energie zorgen. Het sinterproces eindigt als:

$$-dO_o/dO_g = \gamma_g/\gamma_o \quad (1)$$

waarin dO_o de verandering in oppervlak van de deeltjes, dO_g de verandering in korrelgrens oppervlak, en γ_o en γ_g de specifieke oppervlakte energie van het deeltjesoppervlak resp. korrelgrensoppervlak. Kellet en Lange gebruikten deze vergelijking om de evenwichtsconfiguratie te bepalen voor verschillende regelmatige veelhoeken van bolvormige deeltjes rond een porie. Het bleek dat de poriën altijd krimpen, maar dat alleen poriën met een coördinatiegetal kleiner dan een kritische waarde ($n < n_c$) verdwijnen. Poriën met $n > n_c$ krimpen tot een evenwichtswaarde. Hoe groter de verhouding γ_g/γ_o hoe groter n_c .

Hoewel het massatransport naar de contactplaatsen dus zal stoppen wanneer aan bovengenoemde voorwaarde is voldaan, gaat ten gevolge van de verschillen in kromtestralen van aangrenzende korrels de korrelgroei door. Kleine korrels verdwijnen terwijl grote korrels groeien. Wel is het zo dat de drijvende kracht voor korrelgroei veel kleiner is dan voor nekgroei. Dit klopt ook met de waarneming dat in het begin vooral verdichting plaats vindt en later vooral korrelgroei.

Fig. 5 toont schematisch het verloop van het proces voor drie deeltjes uitgaande van de configuratie 5a. Er treedt sintering op totdat het evenwicht tussen oppervlakte energie en korrelgrens energie wordt bereikt en aan vgl. (1) wordt voldaan. De dihedrale hoek ϕ_e wordt dan gegeven door $2\cos(\phi_e/2) = \gamma_g/\gamma_o$ (situatie fig. 5b). De korrelgroei gaat nu echter door en de middelste korrel wordt steeds kleiner.

Uiteindelijk wordt de configuratie 5c bereikt waarbij de buitenste korrels elkaar raken. Op dat moment is echter de hoek tussen de raaklijnen aan de oppervlakken bij de korrelgrens $\phi < \phi_e$ en treedt opnieuw massatransport naar het contactvlak op totdat de situatie 5d wordt bereikt. We zien dus dat door de korrelgroei het sinterproces wordt gereactiveerd. Deze berekeningen tonen wel heel duidelijk het belang aan van de deeltjesstapelings voor de sinterbaarheid van een poeder. Een spreiding in deeltjesgrootte leidt tot korrelgroei en bijbehorende afname van het coördinatiegetal van de resterende poriën, waardoor deze in een later stadium kunnen verdwijnen.

- D_v , volume diffusie coëfficiënt
- $D_g\delta_g$, korrelgrens diffusiviteit
- $D_o\delta_o$, oppervlakte diffusiviteit
- M_g , beweeglijkheid van korrelgrens
- γ_o/γ_g , verhouding oppervlakte energie

Tabel 2a. Invloed van additieven op vaste fase sinteren. Parameters die de verdichting en korrelgroei bepalen.

4.2. Invloed van additieven op het sintergedrag.

Vanaf het moment waarop Coble er in 1961 in slaagde aluminium oxide volledig dicht te sinteren door toevoeging van MgO is er veel onderzoek verricht naar de rol van additieven op het sintergedrag [31]. Bennison en Harmer [32] geven een goed overzicht van het vele theoretische en experimentele werk aan Al_2O_3 .

- Verhoging rooster diffusie D_v door beïnvloeding defect concentratie, leidend tot hogere porie mobiliteit.
- Verhoging oppervlakte diffusie D_o door segregatie, leidend tot hogere porie mobiliteit.

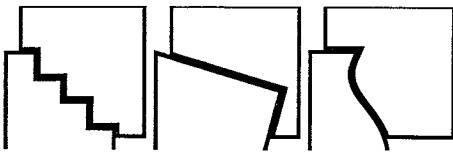
Tabel 2b. Invloed van additieven op vaste fase sinteren. Verhoging van de verdichtingssnelheid.

Het belangrijkste doel van de toevoegingen is beïnvloeding van de procesparameters op zodanige wijze dat verdichting in plaats van korrelgroei optreedt, onder gelijktijdige stabilisatie van de microstructuur zodat de poriën op de korrelgrenzen gelocaliseerd blijven.

Tabel 2a geeft een overzicht van de belangrijkste parameters. Tabel 2b en c laten zien op welke manier deze parameters de verdichtingssnelheid resp. korrelgroeisnelheid beïnvloeden. Additieven kunnen vrijwel ieder van deze parameters beïnvloeden,

- Vaste oplossing pinning door langzamer diffusie van wolk van de toegevoegde atomen, leidend tot verlaging van de korrelgrens mobiliteit.
- Verlaging van de korrelgrens diffusie.
- Verhoging van de korrelgrens energie.
- Verlaging oppervlakte diffusie, leidend tot lagere porie mobiliteit en afremming van bewegende korrelgrens.
- Tweede fase pinning door uitgescheiden additieven, leidend tot verlaging korrelgrens mobiliteit.
- Verhoging korrelgrens diffusie leidend tot Ostwald rijping van poriën en lagere porie mobiliteit.

Tabel 2c. Invloed van additieven op vaste fase sinteren. Verlaging van de korrelgroeisnelheid.



maar in het algemeen is het erg moeilijk te achterhalen wat het dominante mechanisme is.

Yan [33] leidde een vergelijking af voor de verhouding tussen verdichtingsnelheid en korrelgroeisnelheid onder de aanname dat de verdichting vooral door volume diffusie wordt bepaald en de korrelgroei door oppervlakte-diffusie-gecontroleerde porieremming. In dat geval geldt:

$$\left(\rho^{-1} \frac{d\rho}{dt}\right) / \left(L^{-1} \frac{dL}{dt}\right) = \left(\frac{D_v}{D_o}\right) \left(\frac{\gamma_o}{\gamma_g}\right) L(1-\rho)^{4/3} \quad (2)$$

waarin L de korrelgrootte, ρ de dichtheid, D_v en D_o de volume- resp. oppervlakte diffusiecoëfficiënt. De aanname dat de verdichtingsnelheid evenredig met D_v is, is zeker gerechtvaardigd. Om deze reden hebben enkele onderzoekers rond 1970 veel aandacht besteed aan beïnvloeding van de volumediffusie door een beïnvloeding van de defectconcentratie. Reijnen [34] toonde aan dat in een binair oxide met Schottky defecten een maximale sintersnelheid bereikt wordt als $D_k V_k = D_o V_o$ (D_k resp. D_o de volume diffusie coëfficiënt voor resp. kation- en zuurstof-ion diffusie, V_k resp. V_o de concentratie van resp. kationvacatures en zuurstofvacatures). Dit houdt in dat voor een verbinding waarin $D_o < D_k$ een toevoeging gekozen moet worden die V_o verhoogt ten opzichte van V_k . Voorbeelden hiervan zijn de substitutie van MgO in Al_2O_3 of van Li_2O in MgO. Toch bleek het bewijs voor deze gevallen moeilijk te leveren. Dat dit mechanisme echter zeker kan bijdragen is o.a. ondubbelzinnig gebleken voor het geval $ZrO_2(CaO)$ [35]. Hier treedt een maximum op in de verdichtingsnelheid bij 12 mol% CaO toevoeging, zeer dicht bij de waarde waar ook de ionengeleiding een maximum vertoont.

De aanname dat de korrelgroei bepaald wordt door 'pore drag' is echter zeker niet altijd gerechtvaardigd. In de eerste fase van de ontwikkeling van de microstructuur kan de porie beweeglijkheid de korrelgrensbeweging inderdaad limiteren. In dat gebied kan een toevoeging die de oppervlakte diffusie onderdrukt dan ook effectief zijn [36]. Omdat een lage porie beweeglijkheid de kans op abnormale korrelgroei in een later stadium vergroot, is het gebruik van additieven met dit effect in het algemeen echter niet aan te raden. Om de poriën op de korrelgrenzen te houden is het beter de beweeglijkheid M_g van de korrelgrens zelf te verlagen. Reeds in 1962 werd door Cahn [37] de vertragende invloed van verontreinigingen op de korrelgrens beweeglijkheid in metalen beschreven ('impurity drag effect') in termen van de diffusiviteit van het opgeloste atoom en de verhoogde concentratie ervan aan de korrelgrens. Aangeduid werd dat dit effect zowel door elastische als door electrostatische interactie kan worden ver-

oorzaakt. Onlangs is dit remmend effect voor tetragonaal ZrO_2 met 12 mol% CeO_2 nauwkeurig bestudeerd [38]. Toevoeging van twee- of drie-waardige kationen verlaagde M_g ; het effect was het grootst voor de kationen met de grootste ionstraal. De genoemde ionen blijken te segregeren bij de korrelgrenzen; ze veroorzaken daar een negatieve ruimtelading die de bewegende, positief geladen korrelgrens afremt.

In de bovengenoemde gevallen is het additief werkzaam in opgeloste toestand in de matrix. Daarnaast is er ook nog de mogelijkheid om M_g te verlagen via 'korrelgrens pinning' door tweede fase deeltjes. Ook voor dit effect zijn inmiddels bewijzen gevonden. Zo demonstreerde Peelen [39] een duidelijke afname van de korrelgrootte in Al_2O_3 wanneer meer dan 300 ppm MgO werd toegevoegd. Dit punt valt juist samen met de oplosbaarheids grens, bij hogere MgO concentraties worden $MgAl_2O_4$ deeltjes uitgescheiden. De eerder genoemde computersimulaties laten zien dat de korrelgrootte omgekeerd evenredig is met de concentratie tweede fase deeltjes [40]. Uit recent onderzoek aan aluminium oxide blijkt dat toevoeging van MgO zowel de beweeglijkheid M_g verlaagt als de oppervlakte diffusiecoëfficiënt D_o verhoogt [41]. Dit demonstreert opnieuw dat het niet mo-

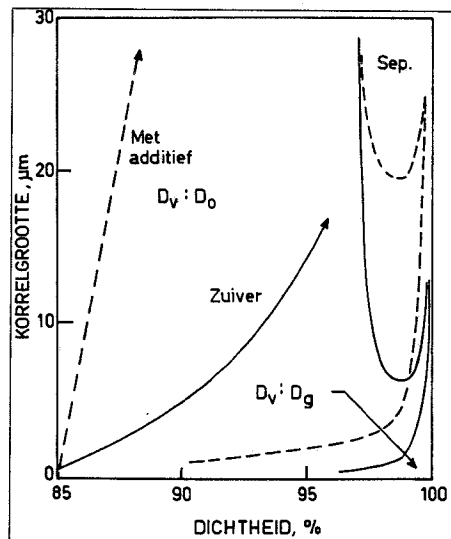


Fig. 6. Diagram waarin het berekende effect wordt gegeven voor een sinteradditief dat de oppervlakte diffusie een factor tien verhoogt. De lijnen vanuit de linkerhoek geven het verloop van de korrelgrootte als functie van de dichtheid. De lijnen aan de rechterkant (sep.) geven het gebied aan waarbinnen scheiding optreedt van poriën en korrelgrenzen. (ref. 44).

gelijk is algemeen geldende uitspraken te doen over het effect van additieven omdat vaak meerdere parameters tegelijk worden beïnvloed. Op dit ogenblik mag gesteld worden dat we een goed begrip hebben van de mogelijke effecten van sinter additieven, maar dat voor ieder specifiek geval nagegaan moet worden wat het dominante me-

chanisme is. Een hulpmiddel om de invloed van additieven op de microstructuur ontwikkeling inzichtelijk te maken, zijn de microstructuur ontwikkelingsdiagrammen. Deze zijn ontleend aan de korrelgrootte vs. poriegrootte diagrammen zoals oorspronkelijk ontwikkeld door Brook [42] en Carpay [43]. Yan [33] en Harmer [44] hebben deze ontwikkeld tot korrelgrootte vs. dichtheid diagrammen. Fig. 6 demonstreert zo'n diagram.

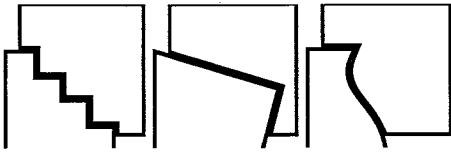
Rechts is het gebied aangegeven waarin poriën los raken van de korrelgrenzen. De lijnen in de figuur geven aan hoe de korrelgrootte en de dichtheid in de tijd veranderen. De hier getekende figuur is representatief voor Al_2O_3 . In het gebied aangegeven met $D_v:D_o$ is aangenomen dat vgl.(2) geldt. We zien dat we in zuiver Al_2O_3 bij hoge dichtheid het separatie gebied naderen. De gearceerde lijn geeft het verloop aan wanneer er MgO is toegevoegd, waarbij is aangenomen dat door deze additie D_o een factor 10 toeneemt. We zien dat hierdoor het gebied waar scheiding van porie en korrelgrens optreedt naar rechts boven verschuift, waardoor er dus minder kans is op ongeremde korrelgroei. Tegelijkertijd echter zien we dat de verhouding tussen korrelgroei en verdichting ongunstiger wordt.

Rechts onder in de figuur zien we ook het gebied aangegeven waar de verdichting nog steeds wordt bepaald door D_v , maar de korrelgroei door D_g . Dit soort diagrammen kan zeer illustratief zijn om de vele, gecorrelleerde effecten van additieven in beeld te brengen.

5. Verdichten van inhomogene systemen.

Onderzoek naar de invloed van inhomogene systemen dateert van de laatste jaren. In de eerste plaats is duidelijk geworden dat ongewild aanwezige inhomogeniteiten in poedercompacten een sterk nadelig invloed op het sinterproces en de resulterende mechanische eigenschappen van de producten kunnen hebben. Daarnaast is er steeds meer aandacht voor het sinteren van composieten, d.w.z. intrinsiek inhomogene systemen.

Een van de belangrijkste inhomogeniteiten in een poedercompact zijn agglomeraten. Vaak onderscheidt men daarbij harde en zachte agglomeraten. Harde agglomeraten in de vorm van mechanisch sterke kristallieten ontstaan bijvoorbeeld tijdens het calcineren; door malen worden deze vaak niet volledig verwijderd. Zachte agglomeraten ontstaan bijvoorbeeld bij het drogen van poeders vanuit een dispersie of een neerslag. Dikwijls kunnen deze door een geschikte nabehandeling verwijderd worden. Een agglomeraat is in veel gevallen op te vatten als een gebiedje met hogere begindichtheid dan het omgevende poeder. Ook



wanneer er geen agglomeraten aanwezig zijn, kunnen er lokale dichtheidsverschillen aanwezig zijn in een compact bijvoorbeeld tengevolge van een inhomogene drukverdeling tijdens droogpersen. Als we eisen dat er geen discontinuïteit optreedt over het grensvlak tussen een gebied met lage en met hoge dichtheid, dan moet voor de volumekringsnelheid gelden:

$$(\rho^{-1} dp/dt)_i = (\rho^{-1} dp/dt)_n$$

Dit betekent dat de verdichting in het gebied met hoge dichtheid sneller verloopt dan in het aangrenzende gebied, m.a.w. de inhomogeniteit neemt tijdens het sinteren toe [45]. In 1982 wees Evans [46] er op dat ten gevolge van de differentiële sintersnelheid spanningen worden opgebouwd die aanleiding kunnen geven tot beëindigen van het sinteren, dan wel tot scheurvorming. Ook door Lange c.s. [47,48] zijn hiervan recent duidelijke voorbeelden gegeven in poeders waaraan opzettelijk agglomeraten waren toegevoegd (Fig.7).

In het geval van monolithisch materialen kunnen we deze problemen trachten te vermijden door een goede poeder voorbereiding. In het geval van composiet materialen hebben we echter intrinsieke inhomogeniteiten. Er zijn drie mogelijke manieren om toch een goede verdichting te verkrijgen.

a) In het geval van vezel of whisker versterkte materialen kan men een coating op de vezels aanbrengen, die tijdens het verhitten verdampt waardoor de matrix verder kan krimpen.

b) Men kan trachten de spanningen te relaxeren door de viscositeit van de matrix te verlagen. In het geval van diffusie kruip heeft de viscositeit η de vorm

$$\eta = (L^n kT/D \Omega)$$

waarin L de korrelgrootte van de matrix, Ω het atoomvolume, D de diffusie coëfficiënt. We zien hieruit dat we een kleine korrelgrootte moeten nemen en moeten trachten D te verhogen. Dit laatste kan door temperatuurverhoging of door gebruikmaking van een vloeibare fase. Een juiste keuze van sinteradditieven is dus ook hier van groot belang.

c) Tenslotte kunnen we drijvende kracht voor het sinteren vergroten door toepassing van een uitwendige kracht, bijvoorbeeld door heet uniaxiaal of heet isostatisch persen.

Oplossing c) wordt tot nu toe het meest gekozen, maar beide technieken zijn duur, terwijl heet uniaxiaal persen ook geometrische beperkingen heeft.

Gezien de grote experimentele problemen bij het dichtsinteren van composieten, wordt er ook gezocht naar alternatieve routes. Zeer interessant is in dit opzicht het door de firma Lanxide ontwikkelde proces [49]. Hierbij gaat men uit van een vormstuk

van een keramisch poeder, dat op een stuk metaal wordt gelegd en vervolgens in lucht wordt verhit tot het smeltpunt van het metaal. Het gesmolten metaal wordt door de capillaire krachten tussen het poeder getrokken en oxideert intussen.

Op deze wijze ontstaat een keramische matrix composiet. Wanneer het smeltproces in

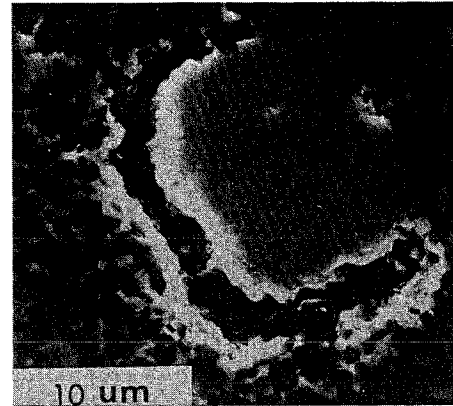


Fig. 7. Scheur gevormd tijdens het sinteren rond een ZrO_2 agglomeraat in een Al_2O_3/ZrO_2 matrix ten gevolge van het verschil in kringsnelheid van agglomeraat en matrix (ref.47).

een inerte atmosfeer wordt uitgevoerd ontstaat een metaal matrix composiet. Deze ontwikkeling bevindt zich nog in een beginfase, maar de tot nu toe bereikte resultaten zijn zeer veelbelovend.

Literatuur verwijzingen

1. J. Frenkel, J. Phys. (USSR), 9(1945)385.
2. J. K. Mackenzie, R. Shuttleworth, Proc. Phys. Soc., London, B62(1949)833.
3. M. R. Anseau, M. Deletter, F. Cambier, Trans. J. Br. Ceram. Soc., 80(1981)142.
4. G. Urbain, F. Cambier, M. Deletter, M. R. Anseau, Trans. J. Br. Ceram. Soc. 80(1981)139.
5. W. D. Kingery, J. Appl. Phys., 30(1959)301.
6. W. J. Huppmann, H. Riegger, W. A. Kayser, V. Smolej, S. Pejovnik, Z. Metallkde., 70(1979)707.
7. W. J. Huppmann, Z. Metallkde., 70(1979)792.
8. G. Petzow, W. A. Kayser, Sci. of Ceramics, 10(1980)269.
9. G. Z. Cao, 'Preparation and densification of 'sialon ceramics', Dissertatie TU Eindhoven, (1991).
10. D. N. Yoon, W. J. Huppmann, Acta Met., 27(1979)973.
11. M. Hillert, Scripta Metall., 17(1983)237.
12. K. H. Jack, Sci. of Ceramics, 11(1981)125.
13. G. C. Kuczynski, Met. Trans., 185(1949)169.
14. H. E. Exner, 'Grundlagen von Sintervorgängen', Gebrüder Borntraeger, Berlin, (1978).
15. J. W. Ross, W. A. Miller, G. C. Weatherley, Z. Metallkde., 73(1982)391.
16. M. F. Ashby, Acta Met., 22(1974)275.
17. F. B. Swinkels, M. F. Ashby, Acta Met., 29(1981)250.
18. V. Smolej, Z. Metallkde., 74(1983)689.
19. D. J. Srolovitz, M. P. Anderson, G. S. Grest, P. S. Sahni, Scripta Metall., 17(1983)241.
20. M. P. Anderson, G. S. Grest, R. D. Doherty, K. Li, D. J. Srolovitz, Scripta Metall.,

23(1989)753.

21. G. N. Hassold, I-W. Chen, D. J. Srolovitz, J. Am. Ceram. Soc., 73(1990)2857.
22. I-W. Chen, G. N. Hassold, D. J. Srolovitz, J. Am. Ceram. Soc., 73(1990)2865.
23. B. Kellet, F. F. Lange, niet gepubliceerd werk.
24. E. Liniger, R. Raj, J. Am. Ceram. Soc., 70(1987)843.
25. ibid, J. Am. Ceram. Soc., 71(1988)C-408.
26. E. A. Barringer, H. K. Bowen, J. Am. Ceram. Soc., 65(1982)C199.
27. M. Suzuki, T. Oshima, H. Ichiba, I. Nasegawa, Kona (Powder Science and Technology in Japan), 4(1986)4.
28. M. Sacks, in 'Ceramic Powder Processing Science', eds. H. Hausner, G. L. Messing, S. Hirano, DKG, Keulen, (1989), pag.693.
29. B. Kellet, F. F. Lange, J. Am. Ceram. Soc., 72(1989)725.
30. ibid., J. Am. Ceram. Soc., 72(1989)735.
31. R. L. Coble, J. E. Burke, Progr. Ceram. Sci., 3(1963)197.
32. S. J. Bennison, M. P. Harmer, in 'Ceramic Transactions 7, Sintering of advanced Ceramics', eds. C. A. Handwerker, J. E. Blendell, W. A. Kayser, Am. Ceram. Soc., Westerville OH, (1990), pag.13.
33. M. F. Yan, Mater. Sci. Eng., 48(1981)53.
34. P. J. L. M. Reijnen, in 'Problems of Nonstoichiometry', ed. A. Rabenau, North-Holland, Amsterdam (1970), pag.219.
35. S-X. Wu, R. J. Brook, Solid State Ionics 14(1984)123.
36. S-X. Wu, E. Gilbert, R. J. Brook, Sci. of Ceramics, 12(1984)371.
37. J. W. Cahn, Acta Met., 10(1962)789.
38. S-L. Hwang, I-W. Chen, J. Am. Ceram. Soc., 73(1990)3269.
39. J. G. J. Peelen, Mater. Sci. Res., 10(1975)443.
40. D. J. Srolovitz, M. P. Anderson, G. S. Grest, P. S. Sahni, Acta Metall. 32(1984)1429.
41. J. Rödel, A. M. Glaeser, J. Am. Ceram. Soc., 73(1990)3302.
42. R. J. Brook, J. Am. Ceram. Soc., 52(1969)56.
43. F. M. A. Carpay, in 'Ceramic Microstructures, Their Analysis, Significance and Production', eds. F. M. Fulrath, J. A. Pask, Wiley, New York (1978), pag.261.
44. M. P. Harmer, in 'Advances in Ceramics 10', ed. W. D. Kingery, Am. Ceram. Soc., Columbus OH, (1984), pag.679.
45. W. H. Tuan, E. Gilbert, R. J. Brook, J. Mat. Sci. 24(1989)1062.
46. A. G. Evans, J. Am. Ceram. Soc., 65(1982)497.
47. F. F. Lange, in 'Ceramic Powders', ed. P. Vincenzini, Elsevier, Amsterdam (1983), p.635.
48. B. Kellet, F. F. Lange, J. Am. Ceram. Soc., 67(1984)369.
49. M. S. Newkirk, A. W. Urquhart, H. R. Zwicker, J. Mater. Res., 1(1986)81.